



03500.101454

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
HIROSHI FUNAKUBO ET AL.) Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 10/777,120) Group Art Unit: Unassigned
Filed: February 13, 2004)
For: METHOD OF PRODUCING)
LEAD ZIRCONATE TITANATE-)
BASED THIN FILM,)
DIELECTRIC DEVICE AND)
DIELECTRIC THIN FILM) June 21, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following foreign applications:

2003-086151, filed March 26, 2003
2003-209766, filed August 29, 2003

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 2647

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200
435320v1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日

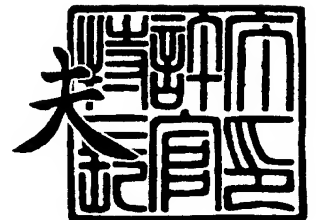
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 1 5 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 6 1 5 1]

出 願 人
Applicant(s): 財団法人理工学振興会
独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 1033440

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C30B 25/00
C30B 29/24

【発明の名称】 チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、誘電体素子、誘電体膜
の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学内

 【氏名】 舟窪 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学内

 【氏名】 横山 信太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総
合研究所 つくばセンター内

 【氏名】 飯島 高志

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総
合研究所 つくばセンター内

 【氏名】 松田 弘文

【特許出願人】

 【識別番号】 899000013

 【氏名又は名称】 財団法人理工学振興会

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 12,600円

【その他】 国以外の全ての者の持分の割合 60/100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9913737

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、誘電体素子、誘電体膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_yTi_{1-y}O_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（1 1 1）配向又はそれから 15° 以内の角度で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 2】 結晶のロックンブカーブの半価幅が 15° 以内である請求項 1 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 3】 MOCVD法で形成された請求項 1 又は 2 に記載されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 4】 上記一般式において $0.43 \leq y \leq 0.57$ である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 5】 正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも 2 つが共存する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 6】 基板の少なくとも表面が導電性を有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 7】 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（1 1 1）配向又はそれから 15° 以内の角度で配向し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも 2 つが共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 8】 MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノ

イド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.4 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向(膜表面に垂直な方向)に(111)配向又はそれらから 15° 以内の角度で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む誘電体素子。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む圧電体素子。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む強誘電体素子。

【請求項12】 請求項1～8のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む焦電体素子。

【請求項13】 少なくとも表面が(111)配向又はそれから 15° 以内の配向を有する基板上にMOCVD法で、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有する結晶膜をエピタキシャル成長することを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【請求項14】 $0.43 \leq y \leq 0.57$ である請求項13に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性の高いチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、それを含む誘電体素子、及び誘電体膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

強誘電体材料としては、PZT、PLZTなどの鉛基強誘電体が大きな残留分

極を有することから最も実用されている。従来実用化されている P Z T、P L Z T などの強誘電体は、バルクの焼結体であり、結晶配向を制御しない多結晶体が用いられている。バルクの P Z T 焼結体では $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$ 付近の相境界 (MPB: MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY) で誘電率や電気機械結合係数などの特性が最大になることが知られている。

【0003】

また、P Z T、P L Z T などの強誘電体膜は強誘電体メモリやアクチュエータなどの多くの応用可能性がある。結晶配向を制御する手法として有望視される膜に関しては、その成膜の容易さから (100) / (001) の配向が使用されており、他の方位での膜合成及びその特性評価は殆ど行われておらず、どの方位が最も大きな特性を示すがは明らかにされていない。

【0004】

P Z T、P L Z T などの強誘電体膜は多くスパッタ法やゾルゲル法で成膜したものが検討されているが (特許文献 1、特許文献 2 など)、本発明者らは有機金属化学的気相堆積法 (MOCVD: METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION) による P Z T、P L Z T などの強誘電体膜の作製を検討している (特許文献 3)。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 2003-17767 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-350154 号公報

【特許文献 3】

特開 2001-220676 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

バルクの P Z T 焼結体では、最適の組成について、相境界 (MPB) である $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$ 付近で誘電率や電気機械結合係数などの特性が最大になることが知られているが、P Z T 膜では、相境界の組成自身 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.80$ などいろいろ異なる値の報告があり、また最大の特性を示す組

成も明らかにされていない。

【0007】

従って、PZTの膜ではその配向と組成の両方を制御した場合に、どの配向のどの組成が最大の特性を示すか明らかではない。

【0008】

また、従来報告されているPZTなどの膜はエピタキシャル膜ではなく一軸配向膜がほとんどである。

【0009】

そこで、本発明者は、このような従来技術の現状に鑑み、PZT、PLZT膜の良好なエピタキシャル膜を作製し、その配向及び組成依存性を評価して従来知られていない高い特性を与える配向及び組成の組み合わせを探求し、優れた特性を与える特定の配向及び組成のPZT、PLZT系誘電体エピタキシャル膜、それを用いる用途及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために、MOCVD法を用いてPZT、PLZT膜の良好なエピタキシャル膜を作製することに成功し、その配向及び組成依存性を評価した結果、予想を越える特性を示す特定の配向及び組成が存在することを見出した。こうして、本発明によれば下記が提供される。

【0011】

(1) 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_yTi_{1-y}O_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズ等を表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向(膜表面に垂直な方向)に(111)配向又はそれから 15° 以内の角度で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【0012】

(2) 結晶のロックングカーブの半価幅が 15° 以内である上記(1)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 3 】

(3) MOCVD法で形成された上記(1)(2)に記載されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 4 】

(4) 上記一般式において $0.43 \leq y \leq 0.57$ である上記(1)～(3)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 5 】

(5) 正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する上記(1)～(4)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 6 】

(6) 基板の少なくとも表面が導電性を有する上記(1)～(5)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 7 】

(7) 一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズ等を表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有し、膜の横断面方向(膜表面に垂直な方向)に(111)配向又はそれから 15° 以内の角度で配向し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 8 】

(8) MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズ等を表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.4 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向(膜表面に垂直な方向)に(111)配向又はそれらから 15° 以内の角度で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【 0 0 1 9 】

(9) 上記(1)～(8)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む誘電体

素子。

【0020】

(10) 上記(1)～(8)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む圧電体素子。

【0021】

(11) 上記(1)～(8)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む強誘電体素子。

【0022】

(12) 上記(1)～(8)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む焦電体素子。

【0023】

(13) 少なくとも表面が(111)配向又はそれから 15° 以内の配向を有する基板上にMOCVD法で、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズ等を表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有する結晶膜をエピタキシャル成長することを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【0024】

(14) $0.43 \leq y \leq 0.57$ である上記(13)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明は、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$)で表されるチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を特定の組成($0.40 \leq y \leq 0.65$)及び特定の結晶方位〔(111)配向又はそれから 15° 以内〕を持つように成膜することで、最大の誘電体特性を有するチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜が得られることを見出したものである。

【0026】

一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で表されるPZT、PLZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系誘電体の代表的な例は、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 〔PZT〕及び $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 〔PLZT〕である。PZTおよびPLZTは好ましいチタン酸ジルコニウム酸鉛系誘電体である。PZTのPbの一部をLaなどで置換すると性能が向上すること、Nbなどで置換しても同様の性能が得られることは知られている。Laの場合の好ましい置換量は $0 \leq x \leq 0.15$ 、さらには $0.4 \leq x \leq 0.12$ である。他の元素の場合も同様である。

【0027】

本発明者らは、特にMOCVD法を用いることでチタン酸ジルコニウム酸鉛系結晶をエピタキシャル成長させることに成功し、その組成および結晶方位を変えて調べた。

【0028】

膜がエピタキシャル結晶（単結晶：完全配向）であるか、一軸配向結晶であるか、多結晶（ランダム配向）であるかは図1に示す如くX線回折の極点図のパターンから判別できる。エピタキシャル結晶は、すべての結晶領域で結晶方位が完全に同一に配向しているものであり、極点図では左図の如くn回対称のスポットが表れる（図1では100配向エピタキシャル結晶を110面で観察して4回対称のスポットが表れており、111配向エピタキシャル結晶については図3に3回対称のスポットが見られる）。一軸配向結晶は、各結晶領域が一軸に関しては同じ配向をしているが、各領域の相互間で面内で回転が見られるものであり、極点図では中図の如くリング状の回折パターンが表れる。多結晶では各結晶領域の配向がランダムであり、極点図では右図の如く全円形の回折パターンが表れる。

【0029】

MOCVD法によるチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の成膜法自体は例えば本発明者らが開示した特開2001-220676号公報（特願2000-32817号）に記載されており、簡単には後述する。

【0030】

本発明のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜は、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ ）で表されるPZT、PLZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜において、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ 、好ましくは $0.40 \leq y \leq 0.60$ 、より好ましくは $0.43 \leq y \leq 0.57$ 、さらに好ましくは $0.45 \leq y \leq 0.55$ の範囲内の組成であり、かつ膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）が（111）配向又はそれらから 15° 以内の配向であるエピタキシャル結晶であることを特徴とする。

【0031】

本発明者らの検討によれば、チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜は相境界と思われる $y = 0.52$ 付近、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ の範囲内において、（111）配向膜で、正方晶又は菱面体晶単独の膜の特性からの延長線上に予想されるものとは異なる選択的に高い誘電体特性（P-E特性、P-S特性）が見られることが見出された。より好ましい組成範囲は $0.43 \leq y \leq 0.60$ 、さらには $0.43 \leq y \leq 0.57$ 、特に $0.45 \leq y \leq 0.55$ である。

【0032】

また、この組成範囲内のPZTにおいて正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する膜が確認されている。PZT系において正方晶、立方晶、菱面体晶のうちの2つ又は3つの共存は従来知られていない。本発明では、正方晶と立方晶及び／又は菱面体晶の共存のほか、立方晶と菱面体晶の共存でもよい。

【0033】

本発明の膜は、横断面方向（膜表面に垂直な方向）が完全に（111）配向している膜でなくても、（111）配向から 15° 以内の配向であれば、（111）配向膜と同様の特性を有することができるので、本発明の膜の範囲内である。（111）配向又はそれから 15° 以内の配向結晶は、少なくとも70%、好ましくは100%必要である。

【0034】

膜の結晶配向の完全性はロッキングカーブの半価幅で評価することができ、ロ

ッキングカーブの半価幅が15度以下、さらには2度以下であることが好ましい。例えば、PZTでは 2θ が 38.3° のピークの半価幅が15度以下、さらには2度以下、特に1度以下である。

【0035】

本発明は、第2の側面において、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（111）配向又はそれから 15° 以内の角度で配向し、かつ正方晶、立方晶と菱面体晶又は立方晶が共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を提供する。本発明によれば、（111）配向かつ相境界付近で正方晶と菱面体晶又は立方晶が共存する結晶膜が見出されており、本発明の第1の側面で説明した高い誘電体特性はこの正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存することが寄与していると考えられる。

【0036】

本発明は、第3の側面において、MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（111）配向又はそれらから 15° 以内の角度で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を提供する。MOCVD法を用いることで良好なエピタキシャル結晶膜が形成される。

【0037】

チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜をMOCVD法で製造する方法について以下に説明する。本発明は好ましくはMOCVD法でチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を形成するが、第1ないし第3の側面で規定されるようなチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜が形成されるかぎりスパッタ法やゾルゲル法などその他の方法で製造してもよい。

【0038】

MOCVD方法において、上記のようなジルコニウムチタン酸鉛系材料を成膜するための出発原料は、そのジルコニウムチタン酸鉛系材料をMOCVD法で成膜するために利用できることが公知の出発原料をそのまま用いることができ、特に限定されない。すなわち、ジルコニウムチタン酸鉛系材料を構成する金属を含む気化可能な有機金属化合物であればよい。一般的には、アルキル金属化合物、アルコキシ金属化合物、アルキルアルコキシ金属化合物、 β -ジケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物、ハロゲン化物などが用いられる。

【0039】

例えば、PZTの場合、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO})_2\text{CH-}$ を thd で表わすと、Pb原料として $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{thd})_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{t-OC}_4\text{H}_9)$, $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, PbCl_4 , $\text{Pb}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Pb}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, PbCl_2 など、Zr原料として $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{thd})_4$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{n-OC}_5\text{H}_{11})_4$, $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4$, など、Ti原料として $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ などを挙げることができる。また、PZTではPbの一部をLaなどで置換することが行なわれるが、その場合のLa原料としては $\text{La}(\text{thd})_3$, $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4$, LaCl_3 などを用いることができる。これらの原料の多くは、毒性の問題のほか、室温で固体や液体であり、蒸気圧も低いので、加熱して蒸気圧を高くする必要がある。

【0040】

本発明の方法において、一般的なMOCVD法の条件（反応器、原料、原料組成、基板、基板温度など）をそのまま採用することができる。原料ガスを間欠的に供給することもできる。

【0041】

本発明の好適なジルコニウムチタン酸鉛系材料であるPZTについて述べると

、以下の如くである。

【0042】

PZTは、一般式 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表わされるが、さらにPbの一部がLa, Nb, Caなどで置換されたもの(PLZT)は広くPZT系と呼ばれる。PbTiO₃とPbZrO₃は全率固溶し、PbTiO₃に近い領域を除いた広いZr/Ti比の範囲において強誘電体となる。 $Zr/(Zr+Ti)=0.52$ 付近において組成的相境界があり、一般的にはこれよりZrリッチ側では菱面体晶、Tiリッチ側では正方晶の結晶構造をとる。本発明は相境界近傍の組成で、(111)配向したエピタキシャル結晶が優れた誘電体特性を示すことを見い出したものである。キュリー温度 T_C は、PbZrO₃の230℃とPbTiO₃の490℃の間でZr/Ti比に応じて連続的に変化する。

【0043】

PZTの原料ガスについては先に説明したが、作表例として、 $Pb(C_7H_{19}O_2)_2$ 、 $Zr(O\cdot t-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O\cdot i-C_3H_7)_4$ 、 O_2 を用いる例について、図2を参照して本発明の方法をさらに説明する。図2は実施例で用いたPZT成膜用MOCVD装置の模式図である。この装置では、コールドウェール型反応器1に予備加熱手段2を設け、その反応器1内の加熱用サセプタ3上に基板4を載置している。Pb原料6である $Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ は室温で固体であるのでオーブル5で加熱し、その上方にキャリアガスとしてArを吹き付けて気化させる。Zr原料7である $Zr(O\cdot t-C_4H_9)_4$ 、Ti原料である $Ti(O\cdot i-C_3H_7)_4$ は室温で液体であり、それぞれ加熱された液体原料にキャリアガスArをバブリングして気化させる。9がアルゴンボンベ、10は酸素ボンベである。キャリアガスはN₂やHeでもよい。反応器1は、フィルター11を介して、メカニカルブースターポンプ12、ロータリーポンプ13で排気し、除害装置14を介して外部へ排出されるようになっている。各原料源から発生させた原料ガスは混合され、混合ガスとして反応器1に供給される。原料混合ガスは加熱された基板4上で反応してPZTが堆積される。

【0044】

原料ガス混合物において、 $Pb/Zr/Ti$ のモル比及び O_2/Pb のモル比

を所望の P Z T 組成に応じて所定に調整する。例えば、 $Zr / (Zr + Ti) = 0.48$ 又は 0.52 かつ $Pb / (Pb + Zr + Ti) = 0.5$ とする。ただし、 O_2 / Pb のモル比はあまり限格ではなく必要量以上であればよい。

【0045】

P Z T 用基板としては、多結晶 P Z T の成長基板として $(111) Pt / Ti / SiO_2 / Si$, $Ir / TiO_2 / SiO_2 / Si$, IrO_2 、エピタキシャル結晶 P Z T の成長基板として $(100) SrRuO_3 / (100) SrTiO_3$, $(111) SrRuO_3 / (111) SrTiO_3$, $(110) SrRuO_3 / (110) SrTiO_3$ などが好適なものとして知られているが、本発明ではエピタキシャルの (111) P Z T 結晶を所望に成長させうるものを用いる。この例では $(111) SrRuO_3 / (111) SrTiO_3$ を基板 4 として用いるものとする。

【0046】

このようにして原料ガス混合物を反応器 1 内に導入し、基板 4 上に P Z T を堆積させるが、この例では、原料ガスの供給を間欠的（パルス状）に行なう。例えば原料ガス供給時間を 5 ～ 10 秒、間隔を 0 ～ 20 秒とする。原料ガスの供給及び停止はバルブ 15 によって行ない、同時にバルブ 16 を開閉して原料ガスの供給を停止している間にパージガスを反応器 1 に導入する。パージガスを導入することにより、P Z T の間欠的な堆積をより確実なものとすることができる。

【0047】

上記は図 2 の装置を参照して説明したが、MOCVD 装置の構成はこれに限定されない。例えば縦型の反応室でもよい。

【0048】

基板上に堆積させる P Z T などの強誘電体材料薄膜の膜厚は、特に限定されず、用途に応じて決められるが、一般的には、メモリ用には 50 ～ 250 nm、アクチュエータ用には 1 ～ 10 μm 、マイクロマシン用には約 10 μm 以下の厚さである。誘電率は膜厚が約 250 nm で飽和するので、メモリ用途では 250 nm 以下の厚さが一般的である。

【0049】

以上の如くして成膜されるジルコニウムチタン酸鉛系材料膜を用いて強誘電体メモリ、アクチュエータ、マイクロマシンなどを作成する場合、その構成と、製造方法は従来法と同様であることができる。

【0050】

チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜のエピタキシャル膜の成長を可能にする基板材料としては、 SrRuO_3 、 CaRuO_3 などのペロブスカイト構造酸化物が有用である。 Pt 、 Ir 、 IrO_2 などもその下地を選択することによりチタン酸鉛系膜のエピタキシャル成長が可能である。一般的にチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜のエピタキシャル成長できる条件は、基板が目的とするチタン酸ジルコニウム酸系化合物との格子定数の差が10%以内であることである。

【0051】

従来、 Pt 、 Ir 、 IrO_2 などを用いる場合は、これまでPZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系の一軸配向膜を成長したものは報告されているが、エピタキシャル結晶を成長した報告は存在しない。しかし、上記の如く、 Pt 、 Ir 、 IrO_2 などの下地を選べばこれらの上にPZTなどをエピタキシャル成長できる。

【0052】

さらに、導電性基板であれば、成膜後に下地電極として使用できるので、高性能の誘電体素子を構成するのに有用である。 SrRuO_3 、 CaRuO_3 、さらに Pt 、 Ir 、 IrO_2 は導電性基板である。

【0053】

本発明のチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜は、強誘電体膜、圧電体膜、焦電体膜などの各種の誘電体膜として有用であるが、強誘電体素子、圧電体素子、焦電体素子などの誘電体素子として構成する場合、導電性基板の上に成膜することが必要である。この目的のために、チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の配向膜、エピタキシャル膜の成長を可能にする導電性材料として、 SrRuO_3 、 CaRuO_3 などのペロブスカイト構造酸化物から選択された導電性材料が有用である。導電性基板であることにより、成膜後に下地電極として使用できるので、高性能の誘電体素子を構成するのに有用である。また、 Pt や Ir 等の金属

もエピタキシャル成膜が可能であり、これらは経済性の観点から本発明で非常に有用である。

【0 0 5 4】

また、このような基板材料は表面だけに成膜してもよく、例えば、 $\text{SrRuO}_3 // \text{SrTiO}_3$ 、などとして使用することができる。

【0 0 5 5】

本発明の誘電体膜およびそれを含む誘電体素子の用途としては、限定されないが、電界誘起歪を用いるマイクロマシーン、MEMSやインクジェットプリンタヘッドなどの素子、大きな強誘電性を用いるFeRAMなどの素子、大きな誘電率変化から期待できる大きな電気光学効果を用いる光シャッターなどの素子、強誘電特性と大きな関係がある焦電性を用いるIRセンサやボロメータなどの素子として有用である。

【0 0 5 6】

【実施例】

（実施例 1）

特開 2 0 0 1 - 2 2 0 6 7 6 号公報の実施例に記載された方法に準じて、しかし図 3 に示すような装置を用い、 $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ および O_2 を出発原料として用い、縦型反応室に原料ガスを間歇に送るパルス MOCVD 法により、 $(100)\text{SrRuO}_3 // (100)\text{SrTiO}_3$ 、 $(110)\text{SrRuO}_3 // (110)\text{SrTiO}_3$ 、 $(111)\text{SrRuO}_3 // (111)\text{SrTiO}_3$ 基板上の析出温度 6 0 0 °C で作製した。膜の組成 $[\text{Zr}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ 比、即ち、 y] は、 $\text{Pb}/(\text{Pb} + \text{Zr} + \text{Ti})$ 比が 0. 5 0 で一定になるようにしつつ、原料ガスの共有量を調整することで制御した。膜厚は析出時間を変化させて制御した。

【0 0 5 7】

作製した膜の結晶構造解析は 4 軸を備える高解像度 X 線回折装置 (XRD, PANalytical X'pert-MRD) を用い、組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF, PANalytical PW2404) を用いた。膜厚の測定は触針膜厚計 Dektak, XRF および走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S-2500 Hitachi) を用いた。

【0 0 5 8】

電子ビーム蒸着でメタルマスクを用いることで直径 $100\ \mu\text{m}$ および $200\ \mu\text{m}$ の上部 Pt 電極を作製した。強誘電特性および誘電特性の評価には強誘電体テスト RT6000, FCE-1 (Toyo Corporation), FCE-PZ (Toyo Corporation) および HP4194A を用いた。

【0059】

電界誘起歪の測定は、原子間力顕微鏡 (AFM, API3800 SII, Nano-R, Toyo Corporation) と強誘電体テスト FCE-1 もしくは FCE-PZ を組み合わせることで測定した。

【0060】

(100)SrRuO₃//(100)SrTiO₃ 基板、(110)SrRuO₃//(110)SrTiO₃ 基板および (111)SrRuO₃//(111)SrTiO₃ 基板上に成膜した組成比 $y = 0.75$ (菱面体晶)、 $y = 0.48$ (相境界付近) および $y = 0.39$ (正方晶) の PZT 膜について X 線回折分析を行った。図 4 にその中から (111)SrRuO₃//(111)SrTiO₃ 基板上に成膜した組成比 $y = 0.75$ (菱面体晶)、 $y = 0.48$ (相境界領域) および $y = 0.39$ (正方晶) の PZT 膜の XRD パターンを示す。

【0061】

上記 3 種の基板上に成長したどの PZT 膜でも、PZT 以外のピークは観察されず、また極点図形からエピタキシャル成長していることが確認された。従来、PZT 膜を少なくとも (111) 配向した PZT エピタキシャル膜の報告はない。

【0062】

(111) 配向エピタキシャル膜における $2\theta = 38.5^\circ$ のロックングカーブの半価幅は $0.6 \sim 0.7$ 度であり、結晶配向は殆ど完全であった。

【0063】

また、 $y = 0.48$ (相境界付近) において正方晶と立方晶と菱面体晶のうち少なくとも 2 つの共存が認められたが、これは従来報告されていない事実である。図 5 に (222) 面の X 線逆格子マッピング像の一例を示す。

【0064】

図 6 に (100) PZT の格子定数の組成依存性を示す。本発明の相境界近傍

の組成範囲をこの格子定数から選定すると $y \div 0.40 \sim 0.65$ の範囲である。

【0065】

図7に比誘電率 ϵ_r の組成および結晶方位依存性を示す。結晶方位によらずに相境界付近の $Z_r / (Z_r + T_i) = y = 0.40 \sim 0.65$ の範囲で最大値を示し、かつ組成によらず (111) 配位の場合に比誘電率が高いことが認められる。

【0066】

図8に、PZT膜の分極－電圧特性（P－E特性）の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ （正方晶）、 $y = 0.48$ （相境界付近）および $y = 0.75$ （菱面体晶）で、(100) 配向、(110) 配向および (111) 配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成かつ (111) 配向の膜が特に高い分極 P_r を示すことが認められる。

【0067】

図9に、PZT膜の比誘電率－電圧特性（C－E特性）の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ （正方晶）、 $y = 0.48$ （相境界付近）および $y = 0.75$ （菱面体晶）で、(100) 配向、(110) 配向および (111) 配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成かつ (111) 配向の膜が特に高い比誘電率を示すことが認められる。

【0068】

図10に、PZT膜の圧電歪－電圧特性（S－E特性）の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ （正方晶）、 $y = 0.48$ （相境界付近）および $y = 0.75$ （菱面体晶）で、(100) 配向、(110) 配向および (111) 配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成かつ (111) 配向の膜が特に高い圧電歪を示すことが認められる。

【0069】

図11は、 $y = 0.48$ （相境界付近）の組成で100) 配向、(110) 配向および (111) 配向のPZT膜についてのユニポーラ電界印加時のS－E曲線を示す。やはり相境界付近の組成かつ (111) 配向の膜が特に高い圧電歪を

示すことが認められる。

【0070】

図7～11では $y = 0.48$ についてのデータを示したが、 y の値を詳細に変化させて得られたデータ（図4，図5を含む）の結果から、 $y = \text{約} 0.40 \sim \text{約} 0.65$ 、さらに $0.43 \sim 0.57$ 、特に $0.45 \sim 0.55$ の範囲で特異に優れた結果が得られた。

【0071】

図12にPZTエピタキシャル膜の比誘電率 ϵ_r 、自発分極 P_s 、抗電界 E_c 、残留分極 P_r の組成および結晶方位依存性の結果をまとめて模式的に示す。

【0072】

（実施例2）

実施例1と同様にして、ただし鉛原料の一部6モル%をランタン原料La(EDMDD)₃で置換して $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ で表されるPLZT膜を(111)配向で成膜した。

【0073】

得られたPLZT膜の特性を同様に評価して上記と同様の結果を得た。即ち、対応する $\text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ で表されるPZTより圧電歪特性が向上した。

【0074】

従来よりPZTのPbを少量のLaで置換するとPZTより特性が向上することとは知られているが、同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

エピタキシャル結晶、一軸配向結晶および多結晶を模式的に示す図とX線回折の極点図パターンの模式図である。

【図2】

MOCVD装置の模式図である。

【図3】

実施例で用いたMOCVD装置を説明する図である。

【図4】

(111)SrRuO₃//(111)SrTiO₃基板上に成膜した組成比 $y = 0.75$ (菱面体晶)、 $y = 0.48$ (相境界領域) および $y = 0.39$ (正方晶) の P Z T 膜の X R D パターンを示す。

【図 5】

P Z T の (2 2 2) 面の X 線逆格子マッピング像を示す。

【図 6】

P Z T の格子定数の組成依存性を示す。

【図 7】

P Z T 膜の比誘電率 ϵ_r の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 8】

P Z T 膜の分極－電圧特性 (P－E 特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 9】

P Z T 膜の比誘電率－電圧特性 (C－E 特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 1 0】

P Z T 膜の圧電歪－電圧特性 (S－E 特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 1 1】

$y = 0.48$ (相境界付近) の組成で (1 0 0) 配向、(1 1 0) 配向および (1 1 1) 配向の P Z T 膜についてのユニポーラ電界印加時の S－E 曲線を示す。

【図 1 2】

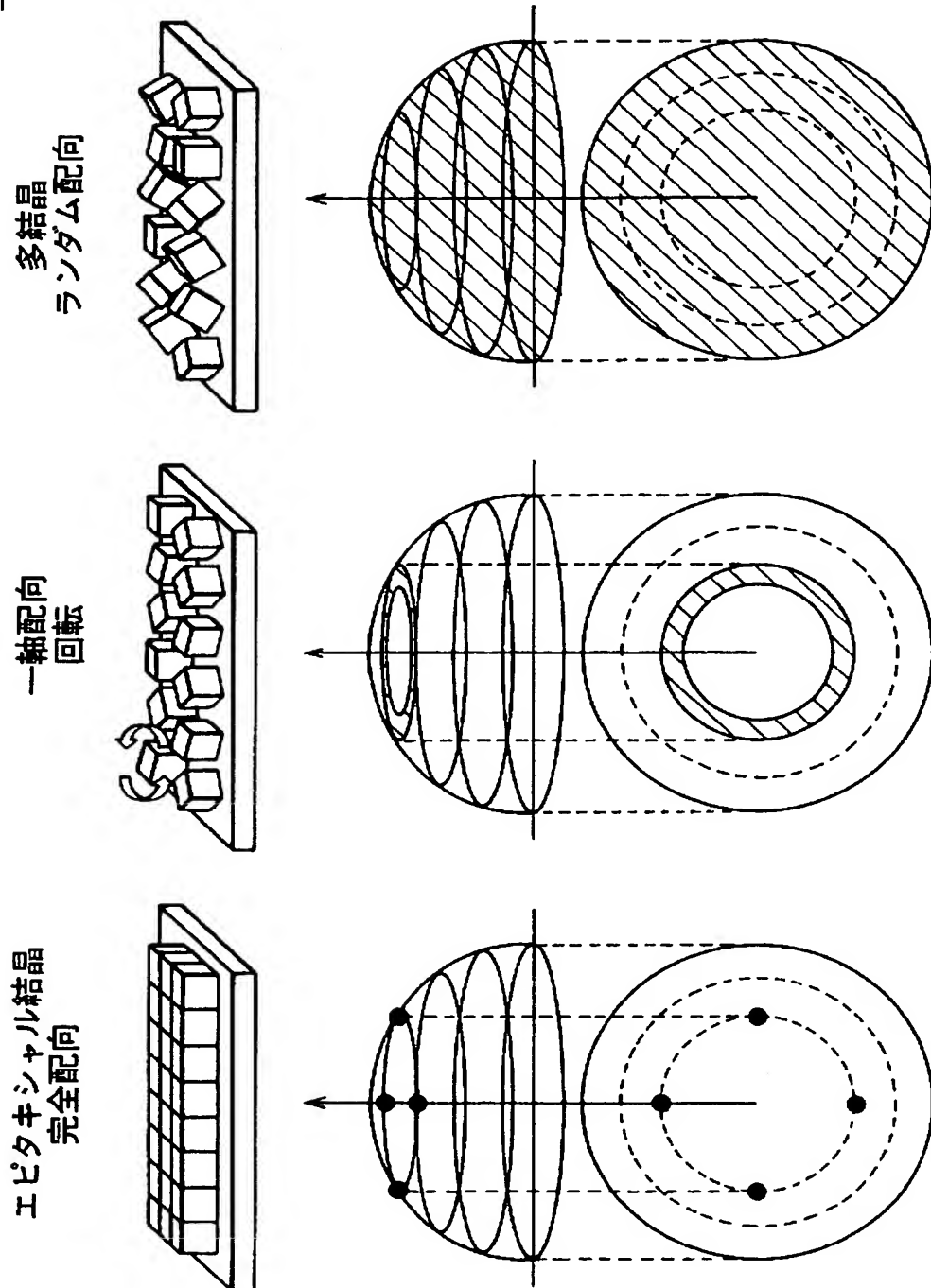
比誘電率 ϵ_r 、自発分極 P_s 、抗電界 E_c 、残留分極 P_r の組成および結晶方位依存性の結果をまとめて模式的に示す。

【書類名】

図面

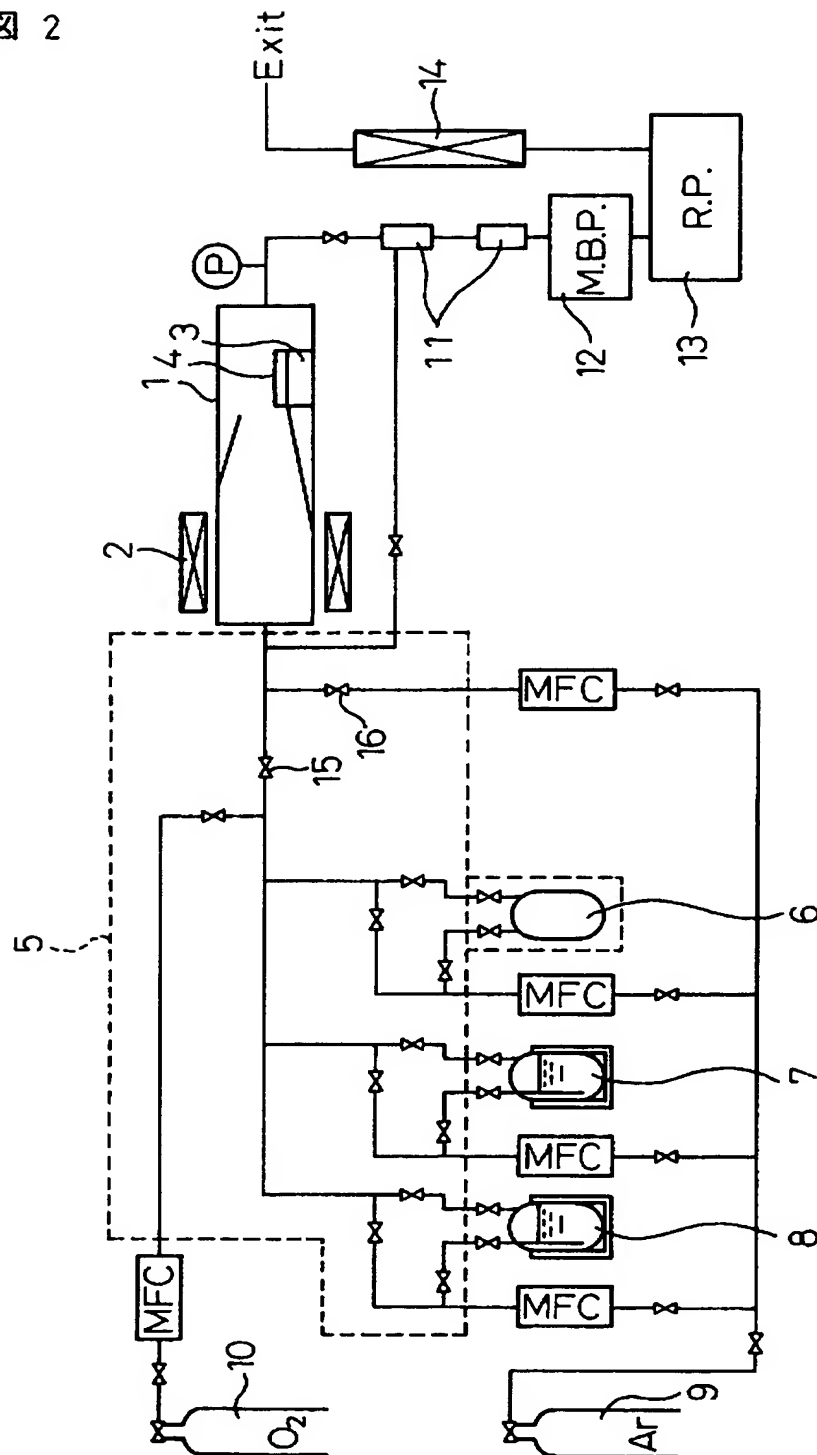
【図 1】

図 1



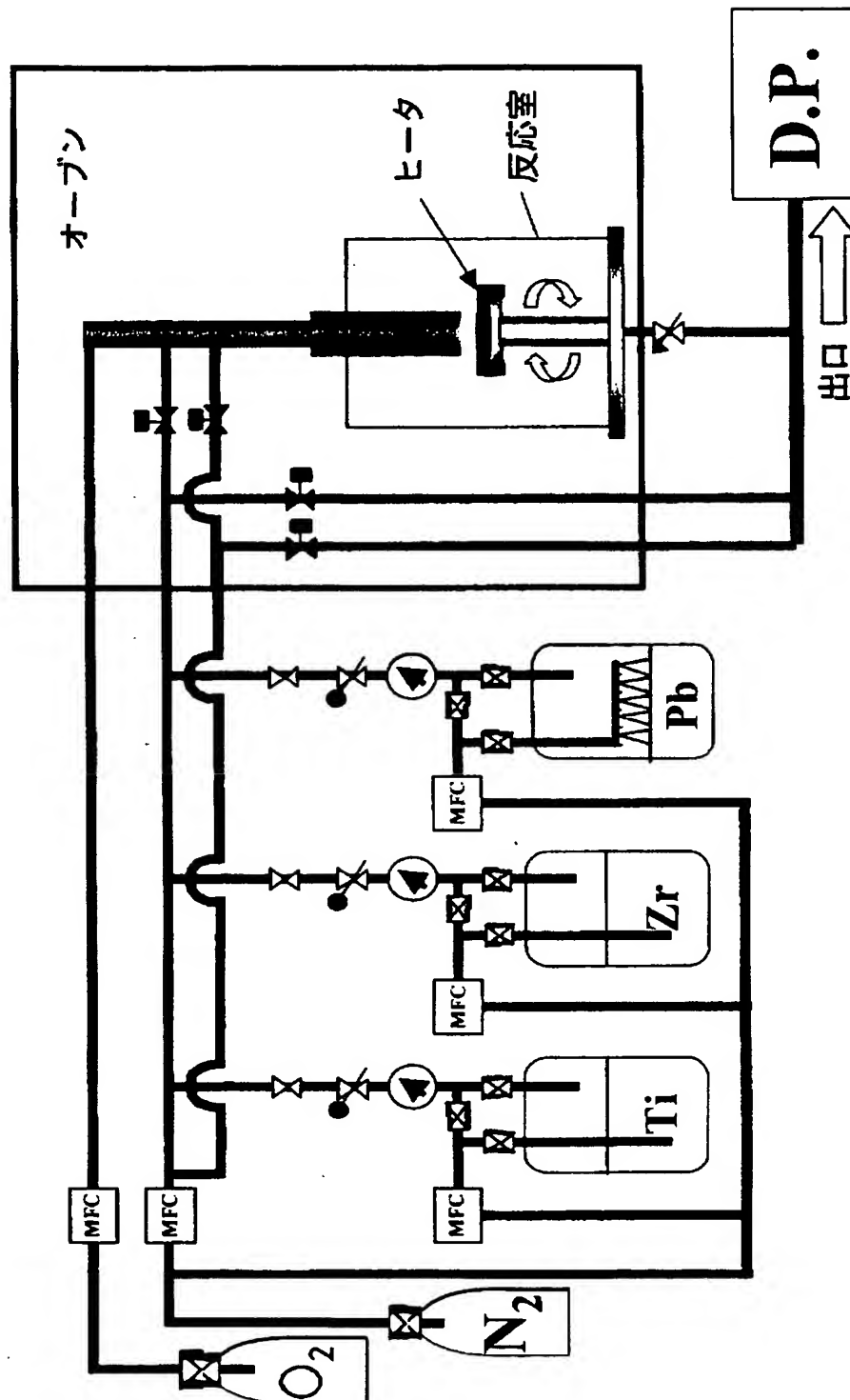
【図 2】

圖 2



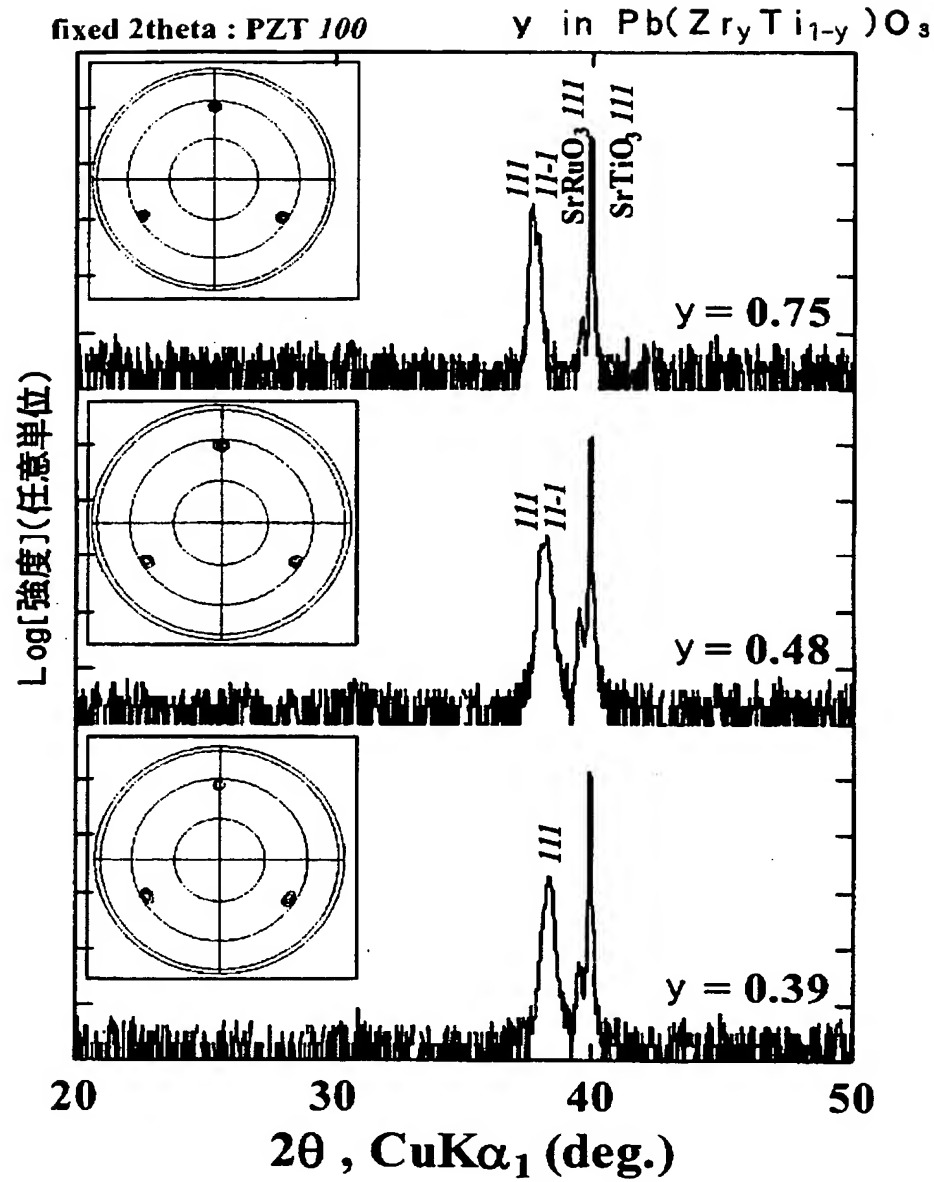
【図 3】

図 3



【図 4】

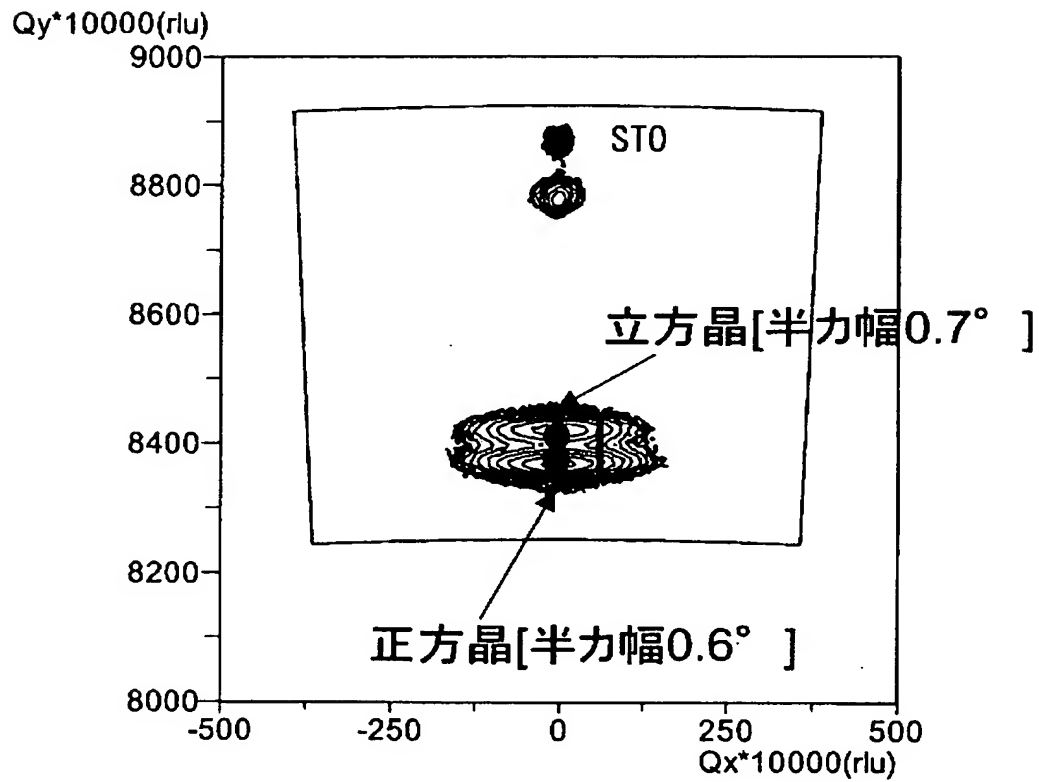
図 4



【図 5】

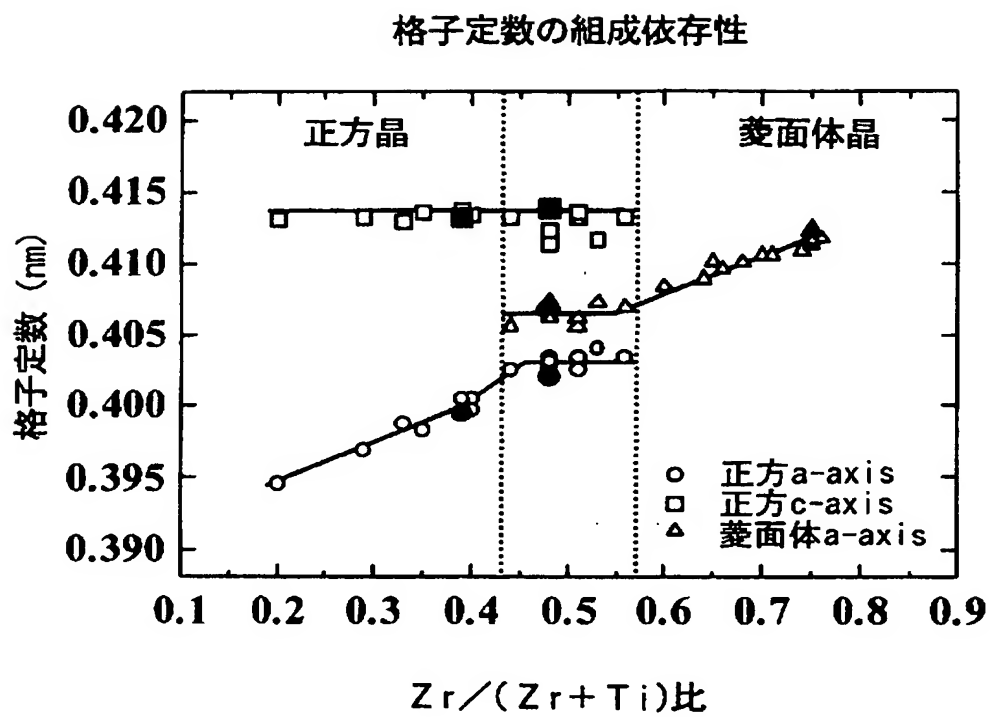
図 5

(222)



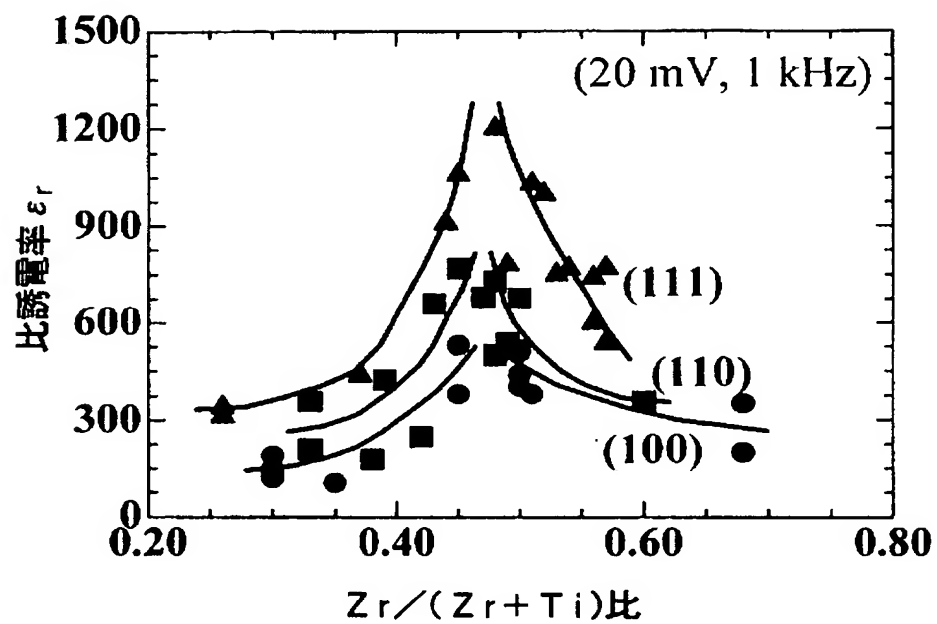
【図 6】

図6



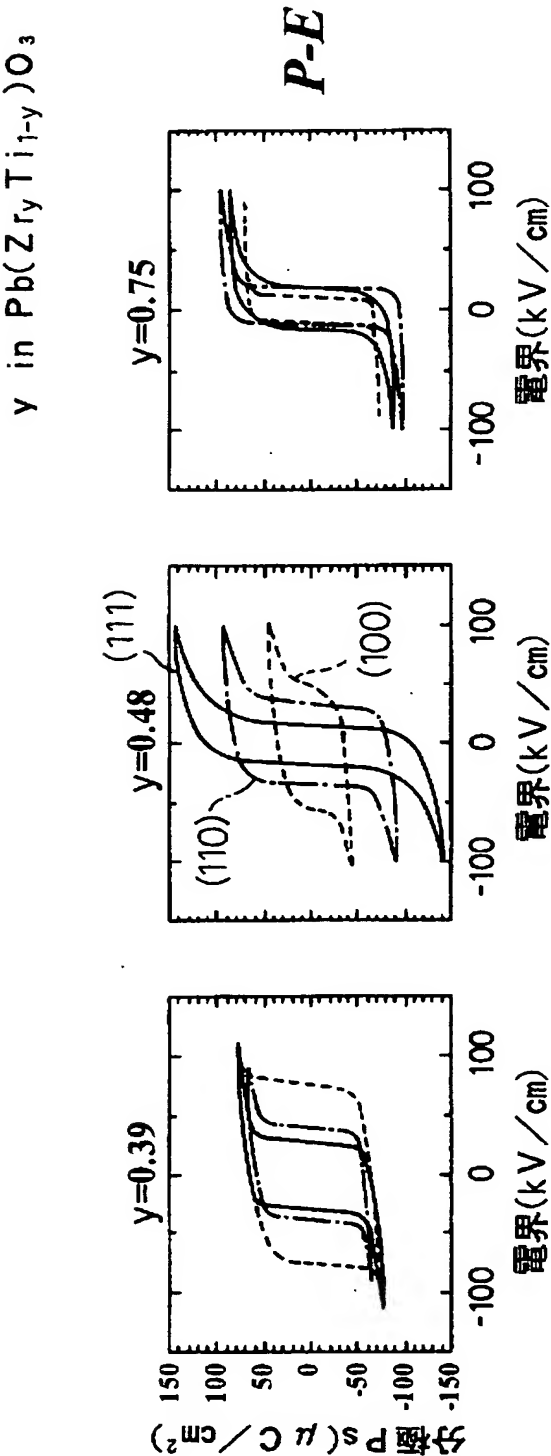
【図 7】

図7



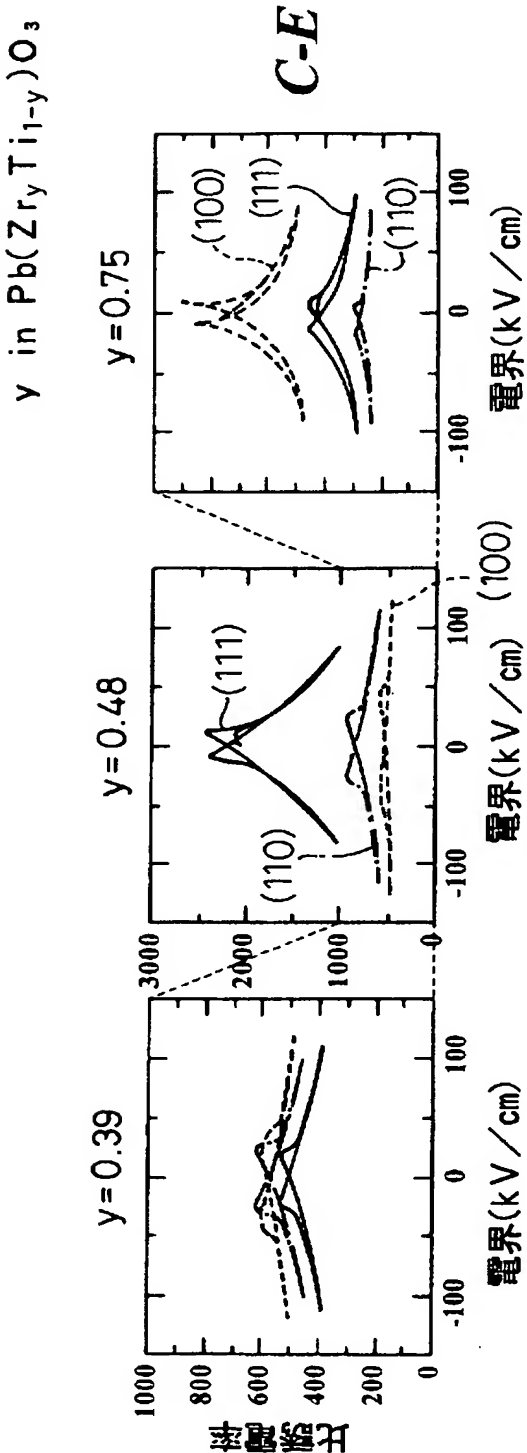
【図8】

図8



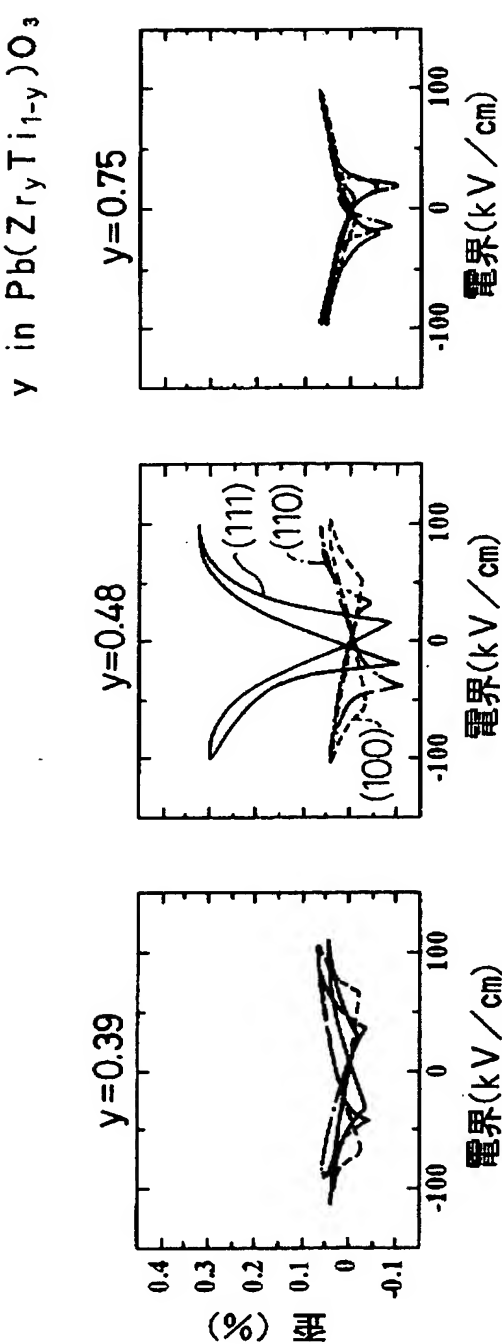
【図9】

図 9

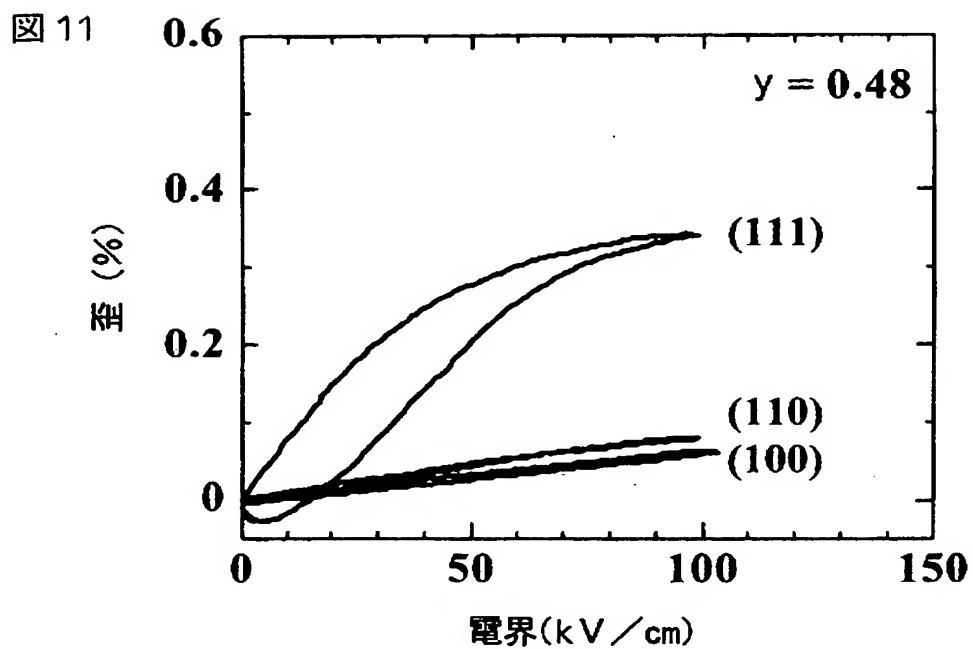


【図 10】

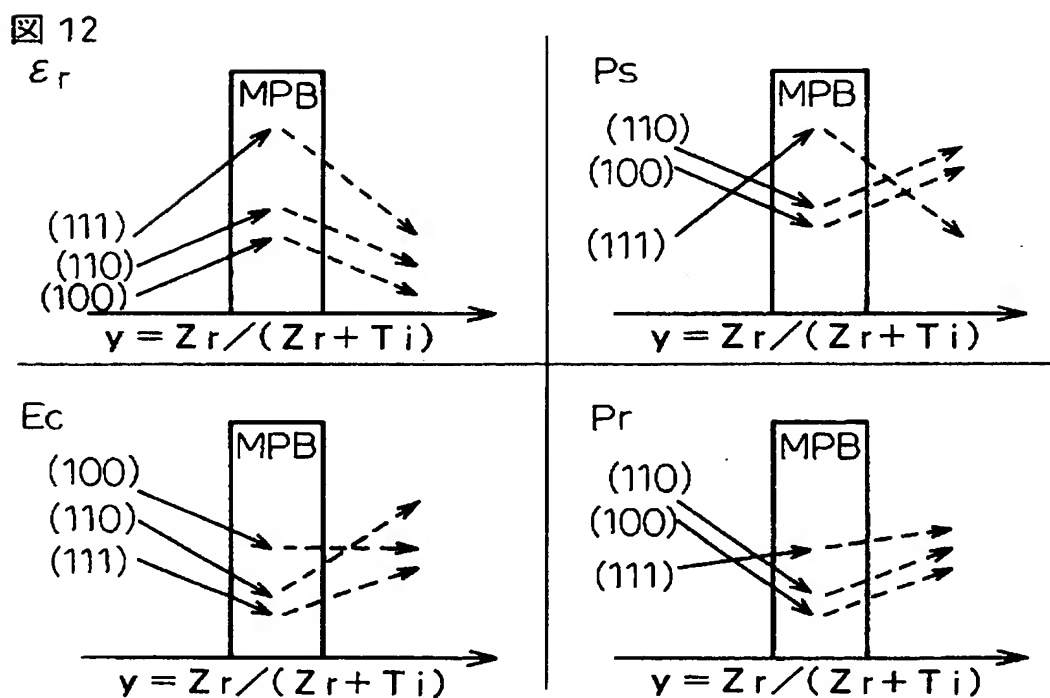
図 10



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高性能のチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜を提供すること。

【解決手段】 一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガンなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（1 1 1）配向又はそれから 15° 以内の角度で配向した結晶膜であるチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜。好ましくはMOCVD法で成膜し、 $0.47 \leq y \leq 0.55$ である。圧電素子その他への応用。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 1 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [8 9 9 0 0 0 0 1 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 9 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
氏 名	財団法人理工学振興会

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 1 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 4 月 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所